

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-220730

(43)Date of publication of application : 12.12.1984

(51)Int.Cl.

G03C 1/71

G03F 7/08

(21)Application number : 58-095567

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 30.05.1983

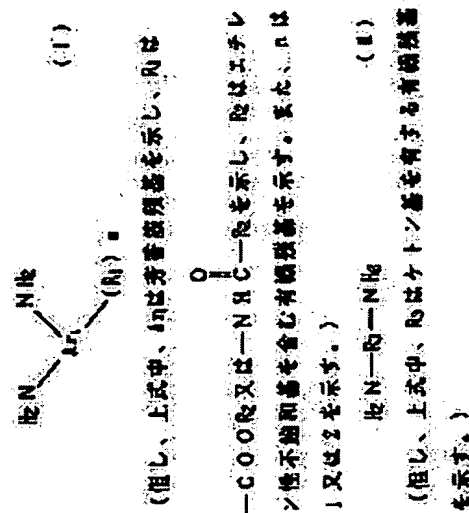
(72)Inventor : NAKANO TSUNETOMO
YASUNO HIROSHI
NISHIO KAZUAKI

(54) PHOTSENSITIVE POLYIMIDE SOLUBLE IN ORGANIC SOLVENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain polyimide having superior photosensitivity and soluble in an org. solvent by using a copolycondensation product of a specified aromatic tetracarboxylic acid or its anhydride with two kinds of specified aromatic diamine compounds.

CONSTITUTION: Polyimide consisting of biphenyltetracarboxylic acid or its dianhydride as an acid component and two kinds of aromatic diamine compounds represented by general formulae I, II as a diamine component is used. Since the diamine compound represented by the formula II has a photosensitizing group, it is not required to add a photopolymerization initiator and a sensitizer to the polyimide before photosetting. A soln. of the polyimide in an org. solvent is coated on a substrate and irradiated with light, and the unexposed part is removed by development. The resulting image does not require a conventional polyimidation stage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—220730

⑪ Int. Cl.³

G 03 C 1/71

G 03 F 7/08

識別記号

庁内整理番号

7267—2H

7124—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月12日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 溶媒可溶性の感光性ポリイミド

市原市五井南海岸 8 番の 1 字部

興産株式会社高分子研究所内

⑮ 特 願 昭58—95567

⑯ 発 明 者 西尾一章

⑰ 出 願 昭58(1983)5月30日

市原市五井南海岸 8 番の 1 字部

⑱ 発 明 者 中野常朝

興産株式会社高分子研究所内

市原市五井南海岸 8 番の 1 字部

⑲ 出 願 人 宇部興産株式会社

興産株式会社高分子研究所内

宇部市西本町 1 丁目12番32号

⑳ 発 明 者 安野弘

㉑ 代 理 人 弁理士 羽鳥修

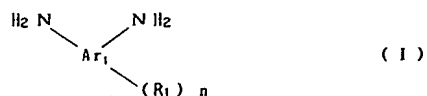
明 細 書

1. 発明の名称

溶媒可溶性の感光性ポリイミド

2. 特許請求の範囲

ビフェニルテトラカルボン酸成分と、下記一般式 (I) で表される芳香族ジアミン化合物 75 ~ 98 モル% 及び下記一般式 (II) で表される芳香族ジアミン化合物 25 ~ 2 モル% との、共重縮合物からなる、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド。

(但し、上式中、Ar₁は芳香族残基を示し、R₁は

—C(=O)—O—R₂ 又は —NH—C(=O)—R₂ を示し、R₂ はエチレン性不飽和基を含む有機残基を示す。また、n は 1 又は 2 を示す。)

(但し、上式中、R₃はケトン基を有する有機残基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、有機溶媒に対する溶解性が優れた、高分子鎖中に感光基及び光増感基を含有する高感度の新規な芳香族ポリイミド、詳しくは、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れ、半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の形成材料、及び半導体の集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料等として好適な、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミドに関する。

半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の形成材料、及び半導体集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料は、耐熱性及び絶縁性に富むことが要請される。斯る観点から、上記のパッシベーション膜等を、絶縁性と共に耐熱性の高いポリイミドで形成することが種々提案されている(特開昭49—115541号公報、特開昭54—116216号公報、特開昭54—116217号公報、特開昭55—45747号公報、特開昭55—45748号公報及び特開昭56—45915号公報等参照)。

特開昭59-220730(2)

しかし、一般にこれらのうちポリイミドを用いたものは、溶媒不溶性で感光基を有しておらず、上述の提案においては、感光基を含有するポリマーは、何れもポリイミド前駆体であるポリアミク酸のカルボン酸をアミド化、エステル化など変性した形であり、ポリアミク酸を光硬化時にポリイミドとしたり、光硬化後ポストベークしてポリイミドとする必要がある。

また、有機溶媒可溶性のポリイミド（感光基を有しない）に、光硬化性基を有する単量体を混合して光硬化させるようにした耐熱性フォトレジスト組成物（特開昭54—109828号公報等参照）もあるが、このような組成物は、光硬化性が劣り、しかも光硬化後のポリイミドの耐熱性も充分ではない。また、耐熱性に優れている芳香族ポリイミドは、一般に溶媒に対する溶解性が劣るので、光硬化後未露光部を有機溶媒に溶解させる工程を含むレリーフパターンの形成には適さない。

また、テトラカルボン酸二無水物と光架橋性不飽和二重結合を含むジアミン化合物、例えばジア

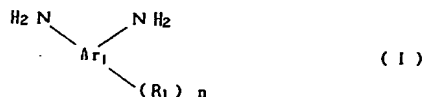
ミノカルコンとを反応させて、感光性及び耐熱性等に優れたポリイミドを得ることが提案されている（特開昭57—131227号公報参照）。しかし、このようにして得られるポリイミドは、感光性に優れているが、有機溶媒に対する溶解性が劣るため、溶解に長時間を要し、レリーフパターンを形成する上で実用上の問題がある。

また、上記のような光硬化性のポリマー又は組成物を光照射により硬化させる場合、それらの有機溶媒溶液に光重合開始剤や増感剤を添加混合する必要がある、そのため有機溶媒溶液塗布後、有機溶媒を蒸発させた時、光重合開始剤や増感剤がブリードするなどの弊害が生じる。

本発明者等は、上述の現状に鑑み、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れたレリーフパターンを光重合開始剤や増感剤を要することなく容易に形成し得る、感光性芳香族ポリイミドを提供することを目的として種々検討した結果、特定の芳香族テトラカルボン酸またはその二無水物と、2つの特定の芳香族ジアミン化合物との、共重縮合物が

らなる芳香族ポリイミドが、優れた感光性を有し且つ有機溶媒可溶性であり、上記目的を達成し得ることを知見した。

即ち、本発明は、上記知見に基づきなされたもので、ビフェニルテトラカルボン酸成分（酸、その二無水物など）と、下記一般式（I）で表される芳香族ジアミン化合物75～98モル%及び下記一般式（II）で表される芳香族ジアミン化合物25～2モル%との、共重縮合物からなる、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミドを提供するものである。



（但し、上式中、 Ar_1 は芳香族残基を示し、 R_1 は

$-\text{C}(=\text{O})\text{O R}_2$ 又は $-\text{N H C}(=\text{O})-\text{R}_2$ を示し、 R_2 はエチレン性不飽和基を含む有機残基を示す。また、 n は1又は2を示す。）



（但し、上式中、 R_3 はケトン基を有する有機残基を示す。）

本発明のポリイミドは、感光性を有し、耐熱性を有する芳香族ポリイミドを使用しているもので、画像形成後にイミド化工程が不要であり、従来の非感光性ポリイミドのように画像形成用の別のフォトレジスト（光硬化性物質）を必要とせず、また酸成分がビフェニルテトラカルボン酸、その二無水物などで、ジアミン成分が前記一般式（I）及び（II）で表される2種の芳香族ジアミン化合物であって、従来の感光基を有するポリイミドに比して有機溶媒に対する溶解性に優れているためレリーフパターンの形成に何等の支障も及ぼさない。

また、本発明のポリイミドは、ジアミン成分として光増感基を有する前記一般式（II）で表される芳香族ジアミン化合物を使用し、高分子鎖中に光増感基が導入されているため、光硬化時に光重合開始剤や増感剤を添加する必要がない。従って、

特開昭59-220730(3)

本発明のポリイミドによれば、レリーフパターン
の形成工程において、光重合開始剤や増感剤のブ
レンドの時に起こる弊害、即ち、感光性ポリイミ
ドの有機溶媒溶液を基板に塗布後、有機溶媒を蒸
発させた時、光重合開始剤や増感剤がブリードす
るなどの欠点がなく、そのため、光増感基が完全
に効力を発揮し、高感度、高解像度となる。また
、低分子の増感剤を使用しないので、ポリマーの
熱重量減少も少ない。

更に、本発明のポリイミドは、感光性ポリアミ
ック酸（ポリイミド前駆体）のように画像形成後
イミド化工程を必要としないために、工程の簡略
化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪
や応力を与えることがないなどの多くの優れた効
果がある。

以下に本発明の感光性ポリイミドについてその
製造法と共に詳述する。

前記共重縮合物からなる本発明の感光性ポリイ
ミドの典型的な構造は、略等モルの酸成分とジア
ミン成分との共重縮合物からなり、ジアミン成分

中、前記一般式（Ⅰ）で表される芳香族ジアミン
化合物と前記一般式（Ⅱ）で表される芳香族ジア
ミン化合物との割合は前者75～98モル%に対
し後者25～2モル%である。


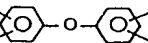
前記一般式（Ⅱ）で表される芳香族ジアミン化
合物が全ジアミン成分に対して2モル%より少な
い場合には、得られるポリイミドは増感性、光硬
化開始性などの低下があらわれるので適当ではな
く、また、2.5モル%より多い場合には、得られ
るポリイミドは前記一般式（Ⅰ）で表される芳香
族ジアミン単位の減少により、光感度の低下がお
こるので適当ではない。

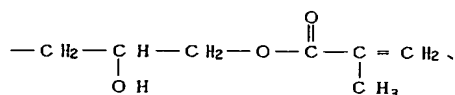
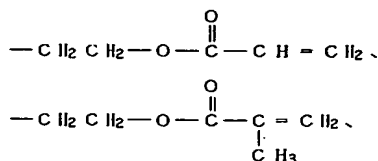
そして、本発明の感光性ポリイミドは、次の如
き方法で製造される。

即ち、本発明の感光性ポリイミドは、特定の芳
香族テトラカルボン酸類であるビフェニルテトラ
カルボン酸、その二無水物などと、前記一般式（
Ⅰ）及び（Ⅱ）で表される2つの芳香族ジアミン
化合物とを共重縮合してポリアミック酸となし、
更に該ポリアミック酸を脱水閉環（イミド化）す

ることにより前記共重縮合物を合成して得られる。

本発明の感光性ポリイミドの製造に用いられる
上記ビフェニルテトラカルボン酸成分としては、
具体的には3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラ
カルボン酸、またはその二無水物、2, 2',
3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、または
その二無水物及び2, 3, 3', 4'-ビフェニ
ルテトラカルボン酸、またはその二無水物があげ
られ、上記テトラカルボン酸のエステル化物、塩
などでもよい。

また、前記一般式（Ⅰ）で表される芳香族ジア
ミン化合物において、Ar₁で示される芳香族残基と
しては、及びなどをあげ
ことができ、又、R₂で示されるエチレン性不飽和
基を含む有機残基としては、



ることができる。

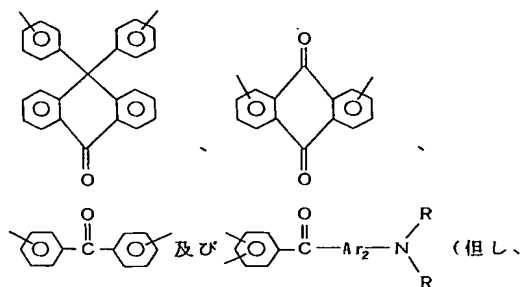
従って、前記一般式（Ⅰ）で表される芳香族ジ
アミン化合物としては、具体的には次のものをあ
げることができるが、それらに限定されない。

3, 5-ジアミノ安息香酸エチルアクリル酸エ
ステル、3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタク
リル酸エステル、3, 5-ジアミノ安息香酸グリ
シジルアクリレートエステル、3, 5-ジアミノ
安息香酸グリシジルメタクリレートエステル、3
、5-ジアミノ安息香酸ケイ皮酸エステル、2,
4-ジアミノ安息香酸エチルアクリル酸エステル
、2, 4-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸
エステル、2, 4-ジアミノ安息香酸グリシジル
アクリレートエステル、2, 4-ジアミノ安息香
酸グリシジルメタクリレートエステル、2, 4-
ジアミノ安息香酸ケイ皮酸エステル、4-アクリ

特開昭59-220730 (4)

ルアミド—3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアクリルアミド—3', 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4-シンナムアミド—3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなど。

また、前記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミン化合物において、 R_3 で示されるケトン基を有する有機残基としては、



式中、 Ar_2 は芳香族環を示し、 R はメチル基又はエチル基を示す)などをあげることができる。

従って、前記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミン化合物としては、具体的には次のものをあ

げることができるが、それらに限定されない。

0, 0-ビス(4-アミノフェニル)-1, 5-ジアンスロン、1, 5-ジアミノアントラキノン、1, 4-ジアミノアントラキノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4'-N, N-ジメチルアミノ-3, 5-ジアミノベンゾフェノン、1-ジメチルアミノ-4-(3, 5-ジアミノベンゾイル)-ナフタレンなど。

本発明の感光性ポリイミドは、ポリイミド0.5g/N-メチル-2-ピロリドン100mlの濃度の溶液として30℃において測定した対数粘度が0.1~1.5特に0.2~1.0の範囲内にあるものが好ましい。

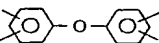
本発明の感光性ポリイミドの製造について更に詳述すると、前記共重縮合物を合成する際の前記ビフェニルテトラカルボン酸成分と前記2種からなる芳香族ジアミン化合物成分との使用割合は略等モルであり、又、前記一般式(Ⅰ)で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式(Ⅱ)で表される芳香族ジアミン化合物との使用割合は、前者

が75~98モル%で後者が25~2モル%である。そして、それらの合成反応は、比較的低温下に、先ず重合反応を行わせ、次いでイミド化反応を行わせる二段階反応によるのが好ましい。

即ち、先ず、有機溶媒中で100℃以下、好ましくは80℃以下の反応温度で1~48時間重合反応を行い、次いで、この重合反応によって得られるポリアミック酸溶液を有機溶媒で希釈した後、100℃以下、好ましくは80℃以下の反応温度で無水酢酸、ピリジン、第3級アミンなどのイミド化剤を加えて0.5~5時間イミド化反応を行うのが好ましく、その結果前記共重縮合物が合成され本発明のポリイミドが得られる。

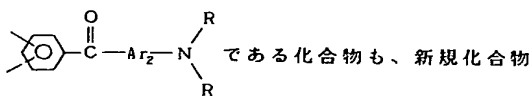
上記重合反応及び上記イミド化反応における有機溶媒としては、例えばN, N-ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミドなどが用いられる。

尚、本発明においては、前記共重縮合物は、前記ビフェニルテトラカルボン酸成分と前記芳香族ジアミン化合物成分とを有機溶媒中で100℃以上の高温において一段階で重合・イミド化反応を行うことによって合成することができるが、前述の如く、二段階で行うことにより、安定した生成物を得ることができる。

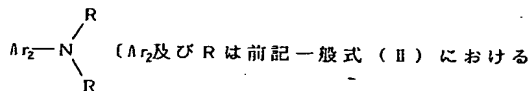
本発明のポリイミドの合成に用いられる前記一般式(Ⅰ)で表される芳香族ジアミン化合物のうち Ar_1 で示される芳香族残基がである化合物は、新規化合物であり、その合成法には制限されないが、その好ましい合成法としては、(モノ又はジ)アセチルアミド—ジニトロフェニルエーテルを加水分解して得られる(モノ又はジ)アミノ—ジニトロフェニルエーテルと、アクリル酸クロリド又はケイ皮酸クロリドなどを反応させ、次いで反応物を還元することによって目的とする芳香族ジアミン化合物を合成する方法をあげることができる。

また、本発明のポリイミドの合成に用いられる

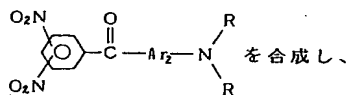
前記一般式(II)で表される芳香族ジアミン化合物のうちR₃で示される有機残基が



であり、その合成法には制限されないが、その好ましい合成法としては、先ずジニトロ塩化ベンゾイルとアニリンとを反応させてジニトロベンズアミドを合成し、次ぎにこれと



場合と同じ)とオキシ塩化リンとを反応させ、得られる反応物に濃塩酸を加えることによって



次いでこれを還元することによって目的とする芳香族ジアミン化合物を合成する方法をあげることができる。

上記エチレン性不飽和基を有する光により重合可能な化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トルメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリス(ヒドロキシエチルアクリロイル)イソシアヌレートなどをあげることができる。

本発明の感光性ポリイミドによれば、上記の如く感光性ポリイミド溶液を調整することにより次のようにしてレリーフパターンを形成することができる。

即ち、先ず、上記の感光性ポリイミド溶液を基板上に塗布し、これを乾燥して有機溶媒を除去する。基板への塗布は、例えば回転塗布機で行うことができる。塗布膜の乾燥は150℃以下、好ましくは100℃以下で行う。この際減圧はしてもしな

特開昭59-220730 (5)

而して、本発明の感光性ポリイミドは、レリーフパターンの形成材料として使用する場合、有機溶媒に溶解された溶液として用いられる。この有機溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホアミドなどをあげることができ、感光性ポリイミド溶液の好ましい濃度は5~30%である。

本発明の感光性ポリイミドは高分子鎖中に光増感基を有し、増感効果があるので、上記の感光性ポリイミド溶液には増感剤や光重合開始剤を添加する必要はないが、それらも必要に応じ添加することができ、また、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルやN, N-ジメチルアミノアントラニル酸メチルなどの増感助剤を添加することにより更に増感効果を高めることができる。

また、上記の感光性ポリイミド溶液に、必要に応じ、エチレン性不飽和基を有する光により重合可能な化合物を添加させることができる。

くてもよい。乾燥後、塗布膜にネガ型のフォトマスクチャートを置き、紫外線、可視光線、電子線、X線などの活性光線を照射する。次いで未露光の部分を現像液で洗い流すことによりポリイミドのレリーフパターンを得る。上記の現像液としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミドなどの溶剤又は該溶剤とメタノール、エタノールとの混合系を用いることができる。

上述の如く、本発明の感光性ポリイミドは、高分子鎖中に感光基(光重合可能な基)を有し、且つ酸成分がビフェニルテトラカルボン酸、その二無水物などで、ジアミン成分が前記一般式(I)で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式(II)で表される芳香族ジアミン化合物である共重合体であり、有機溶媒に対する溶解性が優れており、そのため、光化学的手段によってレリーフパターンを容易に形成することができ、且つレリーフパターンを形成する場合、本発明のポリイミ

特開昭59-220730 (6)

ドは、優れた感光性を有し、ポリイミドの耐熱性を保持するために、従来の非感光性ポリイミドのように、画像形成用の別の光硬化性物質を特に必要とせず、また、高分子鎖中に光増感基が導入されているため、光重合開始剤や増感剤を添加する必要がないので、感光性ポリイミドの有機溶媒溶液を基板に塗布後、有機溶媒を蒸発させた時、光重合開始剤や増感剤がブリードするなどの欠点がなく、そのため、光増感基が完全に効力を発揮し、高感度、高解像度となり、また、低分子の増感剤を使用しないのでポリマーの熱重量減少も少なくなり、更に、感光性ポリアミク酸（ポリイミド前駆体）のように画像形成後イミド化工程を必要としないため、工程の簡略化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪や応力を与えることがないなどの多くの優れた効果がある。しかも、本発明の感光性ポリイミドにより形成したレリーフパターンは、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れたものであり、半導体工業における固体素子の絶縁体膜やパッシベーション膜として有効であ

るばかりでなく、ハイブリッド回路やプリント回路の多層配線構造の絶縁膜やソルダーレジストとして用いることができる。

以下に、本発明の感光性ポリイミドの合成に用いられる芳香族ジアミン化合物の合成例、本発明の感光性ポリイミドの製造を示す実施例及び本発明の感光性ポリイミドの効果を示す種々の物性試験及びその結果を、比較例と共に挙げる。

合成例 1

3, 5—ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステルの合成

第一工程

3, 5—ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステルの合成

2—ヒドロキシエチルメタクリレート 29.6 g とピリジン 18.1 g を THF（テトラヒドロフラン）200 ml に溶解した溶液に、3, 5—ジニトロ安息香酸クロリド 50 g を THF 150 ml に溶解した溶液を滴下ロートから 5～6℃で滴下して 1 時間で加えた。滴下後、更に 10～15℃で 1

時間攪拌した。その後、ブフナーロートを用いて析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液を濃縮した後、水中に注ぎ込み白黄色の沈澱物を析出させた。

得られた沈澱物をデカンテーションにより数回洗浄後、真空中で乾燥し、3, 5—ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステル 60 g を得た。

第二工程

3, 5—ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステルの還元

第一工程で得られた 3, 5—ジニトロ安息香酸エチルメタクリル酸エステル 5 g を酢酸 36 ml に溶解した溶液を、鉄粉 27 g を水 15 ml / 酢酸 35 ml に懸濁させた溶液に反応温度が 25℃±3℃に保持されるように攪拌しながら 2～4 ml ずつ加えた。約 20 分間で添加を終え、更に 10 分間攪拌した。

その後、ブフナーロートを用いて、過剰の鉄分を分離した濾液に氷を入れて約 0℃とした後、アンモニア水で pH を 8 付近にし、酢酸エチルを用い

て抽出し、水洗乾燥後、酢酸エチルを除去し、粗目的物 11.2 g（収率 67.5%）を得た。この粗目的物の精製はカラムクロマトグラフィーにより行った。即ち、65 mm φ のカラムにワコーゲル（C-200）200 g を充填し、酢酸エチルとベンゼンの 1:1 の混合溶媒を展開溶媒として分離し、目的物 7.8 g を得た。

融点 88～89℃

元素分析値 - (C₁₃H₁₄N₂O₄として)

	C	H	N
実測値 (%)	59.36	6.08	10.49
計算値 (%)	59.08	6.10	10.60

又、上記目的物について、赤外吸収スペクトル及び H-NMR スペクトルを測定し、目的物であることを確認した。

合成例 2

4—アクリルアミド—3, 4'—ジアミノジフェニルエーテルの合成

第一工程

4—アセチルアミド—3, 4'—ジニトロジフ

フェニルエーテルの加水分解

4-アセチルアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテル 50 g (0.19モル) にシフイゼンアルカリ 300 ml (105 g の水酸化カリウムを 75 ml の水にとかした後メタノールで 300 ml としたもの) を加え溶解した後 70 °C で 10 分間加温し、次いで 1000 ml の水を加え、赤橙色の結晶を析出させた。

結晶を濾集し、減圧下乾燥し、4-アミノ-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテル 51.2 g (収率 98%) を得た。

第二工程

4-アミノ-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルのアクリル化

第一工程で得られた 4-アミノ-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテル 50 g (0.18モル) を THF 800 ml とピリジン 86 g (1.08 ml) とからなる混合液に溶解した溶液に、アクリル酸クロリド 66 g (0.72モル) を THF 200 ml に溶解した溶液を室温で滴下して 1 時間半で加えた。そ

特開昭 59-220730 (7)

の時温度が 24 °C から 35 °C まで上昇した。40 ~ 45 °C で更に 1 時間反応させた後、室温に戻し、反応液を濾過した。濾液を約 50 ml まで濃縮後、アンモニア水 (5%) 3 l の氷水中に注ぎ込み結晶を析出させた。結晶を濾集し室温で減圧乾燥した。

得られた結晶をシリカゲルクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200 200 g、展開溶媒ベンゼン) により精製し、4-アクリルアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテル 32.6 g (収率 55%) の黄色結晶を得た。

第三工程

4-アクリルアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルの還元

第二工程で得られた 4-アクリルアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテル 16 g (0.05モル) を酢酸 60 g に溶解した溶液を、鉄粉 27 g を水 15 g / 酢酸 15 g に懸濁させた溶液に攪拌しながら少量ずつ加えた。その時発熱があり、水冷し、50 °C 付近で反応させた。

反応後、アンモニア水 (25%) 200 ml の氷水中に注ぎ込みアルカリ性とした後、更に水を 600 ml 加え、エーテル-酢酸エチル (3:1) で抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去し、目的物 8 g (収率 60%) を得た。

融点 105 ~ 106 °C

元素分析値 (C₁₅H₁₅N₃O₂ として)

	C	H	N
実測値 (%)	66.46	5.71	15.60
計算値 (%)	66.90	5.61	15.60

又、上記目的物について、赤外吸収スペクトル及び H-NMR スペクトルを測定し、目的物であることを確認した。

合成例 3

4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジアミノベンゾフェノンの合成

第一工程

3, 5-ジニトロベンズアニリドの合成

アニリン 71 g に 3, 5-ジニトロ塩化ベンゾイル 22.3 g を攪拌しながら粉末のまま加えた。

50 °C まで発熱があり、黄褐色のペースト状となった。更に 10 分間攪拌後、反応液を 1 l の水中に注ぎ込み、濃塩酸 (35%) で酸性にすると白色沈澱を生じた。これを濾過乾燥し、3, 5-ジニトロベンズアニリド 23.58 g (84.6%) を得た。

第二工程

4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジニトロベンゾフェノンの合成

3, 5-ジニトロベンズアニリド 23 g に N, N-ジメチルアニリン 66.3 g とオキシ塩化リン 33.8 g を加え 120 ~ 130 °C で 4 時間反応させた。黒緑色の高粘度液体の反応物が得られた。この反応物を濃塩酸 200 ml の 1.5 l 水溶液に攪拌しながら加えると発熱があり、初めクール状であったが、攪拌するとしだいに緑色粉末となった。これを 40 ~ 50 °C で 1 時間攪拌し、一夜放置した後濾過した。濾集物を 5% の塩酸水溶液 200 ml 中に入れ 50 ~ 60 °C で 1 時間で洗い濾過し、濾集物を更に濃塩酸 150 ml に加え 40 ~ 50 °C

で溶解し、不溶分を濾別し、濾液を冷却後水酸化ナトリウム 80 g の 1.5 ℓ 水溶液を氷冷した溶液中に注ぎ込むと、黄緑色の沈殿物 11.4 g (45.8%) を得た。

この沈殿物の精製はカラムクロマトグラフィーにより行った。即ち、50 mmφ × 500 ml のクロマト管にワコーゲル (C-200) 200 g を充填し、ベンゼンを展開溶媒として分離し、黄褐色の針状結晶の 4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジニトロベンゾフェノン 9.5 g を得た。

第三工程

4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジニトロベンゾフェノンの還元

第二工程で得られた 4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジニトロベンゾフェノン 9.5 g を塩化第 1 スズ 43.9 g、濃塩酸 120 ml 及び酢酸 36 ml からなる溶液中に攪拌しながら室温で粉末のまま 30~40 分間で加え反応させた。

更に、90℃で3時間反応を続けた後、室温に戻し、反応液を 23% のアンモニア水 200 ml の

ン 0.12 g を加え、30℃で24時間攪拌して反応させポリアミク酸を得た。

次に、このポリアミク酸に NMP 36.0 ml を加え希釈したのち、無水酢酸 8.68 g、ピリジン 3.3 g、ベンゼン 7.0 ml 及び NMP 6.0 ml を加え、50℃で2時間反応させポリイミド化物を得た。

このポリイミド化物溶液中にメタノールを滴下して加え、ポリイミドを析出させ濾別して、黄色のポリイミド粉末 (本発明のポリイミド) を得た。

実施例 2

NMP 7.1 ml に 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 0.96 g と 4-アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.69 g と 4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジアミノベンゾフェノン 0.18 g を加え、30℃で24時間攪拌して反応させポリアミク酸を得た。

次に、このポリアミク酸に NMP 26.7 ml を加え希釈したのち、無水酢酸 6.64 g、ピリジン 2.54 g、ベンゼン 5.2 ml 及び NMP 4.4 ml を加

特開昭 59-220730 (8)

1.5 ℓ 水溶液を氷冷した溶液中に注ぎ込むと白色懸濁液となった。この白色懸濁液を酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、酢酸エチルをエバポレータで除去し、微黄色の鱗片状結晶の目的物 7.3 g (還元収率 94.4%) を得た。

融点 164~165℃

元素分析値 (C₁₅H₁₇N₃O として)

	C	H	N
実測値 (%)	70.90	6.72	16.58
計算値 (%)	70.56	6.71	16.46

又、上記目的物について、赤外吸収スペクトル及び H-NMR スペクトルを測定し、目的物であることを確認した。

実施例 1

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 9.6 ml に 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 1.28 g と 3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル 1.06 g と 9, 9-ビス (4-アミノフェニル) -10-アンスロ

え、50℃で2時間反応させポリイミド化物を得た。

このポリイミド化物溶液中にメタノールを滴下して加え、ポリイミドを析出させ濾別して、黄色のポリイミド粉末 (本発明のポリイミド) を得た。

実施例 3

NMP 10.9 ml に 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 1.47 g と 3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル 0.66 g と 4-アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.54 g と 4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジアミノベンゾフェノン 0.13 g を加え、30℃で24時間攪拌して反応させポリアミク酸を得た。

次に、このポリアミク酸に NMP 40.9 ml を加え希釈したのち、無水酢酸 10.21 g、ピリジン 3.91 g、ベンゼン 8.0 ml 及び NMP 6.8 ml を加え、50℃で2時間反応させポリイミド化物を得た。

このポリイミド化物溶液中にメタノールを滴下

特開昭59-220730 (9)

して加え、ポリイミドを析出させ濾別して、黄色のポリイミド粉末（本発明のポリイミド）を得た。
物性試験

上記実施例1で得たポリイミドについて下記(1)～(6)の物性試験を行い下表に示す結果を得た。

(1) ポリイミドの粘度

ポリイミド 0.5g / NMP 100ml の濃度のポリイミド溶液を 30℃ で対数粘度を測定した。

(2) ポリイミドの成膜性

厚さ約 10 μ のポリイミドフィルムをガラス板上に作成し、これを水に浸して剥離し、180° に折り曲げ、クラックのない場合を○、クラックありを△、製膜時にクラックの生じるものを×とした。

(3) ポリイミドの NMP に対する溶解性

常温において NMP に対するポリイミドの溶解度 (wt%) を測定した。

(4) ポリイミドフィルムの溶解性

ポリイミドの NMP 10% 溶液から作成した厚さ約 10 μ のポリイミドフィルムを室温で NMP

中に浸漬し攪拌し、該フィルムが溶解するまでの時間で溶解性を測定した。

(5) 熱分解開始温度

理学電気熱差動熱天秤 T G - D S C により、重量減の開始温度を測定した。

(6) 光硬化特性

ポリイミドの NMP 10% 溶液に 2 phr の N, N-ジメチルアミノアントラニル酸メチルを添加して調製した感光性ポリイミド溶液をガラス板上に回転塗布機 (2000~5000rpm) を用いて塗布し、圧力 1~2 mmHg の減圧下、50℃ で 5 時間乾燥して数 μ の厚さ (下表参照) の薄膜を作成し、この薄膜について下記の光感度及び解像力の試験に供した。

① 光感度

上記薄膜を、超高圧水銀灯 (ジェットライト 2 kW) を用いて、照度 7.2mW / cd (350 m μ) で照射して光硬化させ、光硬化する迄の照射量 (J / cd) を測定した。

② 解像力

上記薄膜についてテストチャートとして凸版印刷製ネガ型テストチャート (トッパンテストチャート N、最小線巾 0.98 \pm 0.25 μ) を用いてレリーフパターンを形成し、パターンの良否を判定した。

感光性 ポリイミド	対数 粘度 (30℃)	成膜性	NMP に対する 溶解性 (wt%)	フィルム の溶解性 (分)	熱分解 開始温度 (℃)	光硬化特性		
						光感度		解像力
						薄膜 の厚さ (μ)	照射量 (J/cd)	
実施例 1	0.35	○	>20	3	325	4.0	1.2	良
実施例 2	0.64	○	>20	3	320	2.0	1.5	良
実施例 3	0.42	○	>20	2	315	3.0	2.0	良

比較例 1

NMP 12.0ml にピロメリット酸二無水物 1.46g と 3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリ

ル酸エステル 0.92g と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.70g を加え、30℃ で 24 時間攪拌して反応させポリアミック酸を得た。このポリアミック酸の対数粘度は 0.43 であった。

次に、このポリアミック酸溶液に NMP 45.0ml を加え希釈したのち、無水酢酸 14.28g、ピリジン 5.46g、ベンゼン 8.8ml 及び NMP 7.5ml を加え、50℃ で反応させたところ、20 分後に黄色のポリイミド粉末が析出した。そのままさらに 120 分間反応させた。

析出した黄色のポリイミド粉末を濾別後、このポリイミド粉末 10mg を NMP 10ml に溶解しようとしたところ溶解しなかった。

従って、このポリイミドでの光感度、解像力は測定不能であった。

特 許 出 願 人

宇 部 興 産 株 式 会 社

代理人 弁 理 士

羽 鳥

